

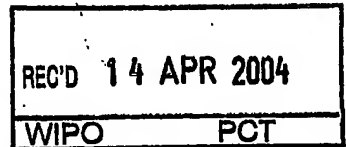


BEST AVAILABLE COPY

별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto
is a true copy from the records of the Korean Intellectual
Property Office.

출원 번호 : 10-2003-0017616 ✓
Application Number



출원 년 월 일 : 2003년 03월 20일
Date of Application MAR 20, 2003 ✓

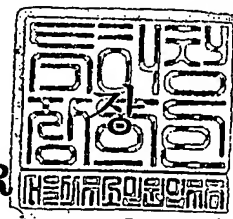
출원 인 : 이철진
Applicant(s) LEE, CHEOL JIN



2004 년 03 월 23 일

특 허 청

COMMISSIONER



PRIORITY
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

【서지사항】

【서류명】 특허출원서
 【권리구분】 특허
 【수신처】 특허청장
 【참조번호】 0002
 【제출일자】 2003.03.18
 【발명의 명칭】 기상합성법에 의한 이중벽 탄소나노튜브의 대량합성 방법
 【발명의 영문명칭】 Massive synthesis method of double-walled carbon nanotubes using the vapor phase growth

【출원인】

【성명】 이철진
 【출원인코드】 4-1998-704117-6

【발명자】

【성명의 국문표기】 이철진
 【성명의 영문표기】 LEE, Cheol Jin
 【주민등록번호】 581116-1542611
 【우편번호】 132-784
 【주소】 서울특별시 도봉구 창2동 대우아파트 105동 905호
 【국적】 KR

【심사청구】

청구

【취지】

특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규정에 의한 출원심사를 청구합니다. 출원인 이철진 (인)

【수수료】

【기본출원료】 10 면 39,000 원

【가산출원료】 0 면 0 원

【우선권주장료】 0 건 0 원

【심사청구료】 6 항 301,000 원

【합계】 340,000 원

【감면사유】 개인 (70%감면)

【감면후 수수료】 102,000 원

【첨부서류】

1. 요약서·명세서(도면)_1통

【요약서】**【요약】**

이중벽 탄소나노튜브를 대량으로 합성하기 위한 방법을 개시한다. 본 발명에 따르면 다양한 조성의 촉매금속을 MgO 입자의 미세한 표면기공에 수 나노미터 크기로 균일하게 담지시킨 후, 이어서 촉매금속이 담지된 분말상의 MgO 입자를 진공오븐에서 열처리한 후, 반응기내에 MgO 분말을 집어넣은 다음, 700-1100 °C의 온도범위에서 알코올이 들어있는 기화기에 아르곤가스를 주입하여 반응기 내부로 탄소 소오스인 알코올을 공급함으로써, MgO 분말에 담지된 미세한 촉매금속 입자상에 고순도의 이중벽 탄소나노튜브가 대량으로 합성되는 방법을 제공한다.

【대표도】

도 2

【명세서】

【발명의 명칭】

기상합성법에 의한 이중벽 탄소나노튜브의 대량합성 방법 {Massive synthesis method of double-walled carbon nanotubes using the vapor phase growth}

【도면의 간단한 설명】

도 1은 본 발명의 실시예에 따른 탄소나노튜브의 합성장치의 개략도이다.

도 2는 본 발명의 실시예에 따른 이중벽 탄소나노튜브의 SEM image이다.

도 3은 본 발명의 실시예에 따른 이중벽 탄소나노튜브의 TEM image이다.

【발명의 상세한 설명】

【발명의 목적】

【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】

<4> 본 발명은 탄소나노튜브를 대량으로 합성하는 방법에 관한 것으로서, MgO 분말입자의 나노크기의 표면기공에 담지된 촉매금속위에 탄소 소오스가스를 공급하여 기상합성법으로 고순도의 이중벽 탄소나노튜브를 대량으로 합성하는 방법에 관한 것이다.

<5> 탄소나노튜브는 한 개의 탄소원자에 이웃하는 3개의 탄소원자가 결합하는 sp^2 구조를 가지며 육각환형의 흑연면(graphite sheet)이 말려 실린더 형태를 나타낸다. 이러한 실린더 구조는 흑연면이 1개인 단일벽 탄소나노튜브(single-walled carbon nanotube), 2개인 이중벽 탄소나노튜브(double-walled carbon nanotube), 3개이상인 다중벽 탄소나노튜브(multiwalled carbon nanotube)로 구분할 수 있다. 이러한 여러 가지 종류의 탄소나노튜브중에서도 특히 이중벽 탄소나노튜브는 물성면에서 단일벽 탄소나노튜브의 장점과 다중벽 탄소나노튜브의 장점을

함께 나타낼 수 있는 특징으로 인하여 전자방출특성, 전자소자, 센서, 고강도 복합소재 등에서 활발한 응용이 기대되고 있다. 실제로 이중벽 탄소나노튜브는 단일벽 탄소나노튜브에 비해서 전계전자방출 특성이 안정되고 우수하며, 기계적 강도가 매우 크고, 화학적으로 안정하기 때문에, 전자정보산업분야, 에너지분야, 고성능 복합소재, 초미세 나노부품 등에서 다양하게 응용될 것으로 예상되고 있다. 따라서 이러한 다양한 물성과 응용성을 가진 이중벽 탄소나노튜브가 다양한 분야에서 유용하게 사용되기 위해서는 고순도의 이중벽 탄소나노튜브를 값싸게 대량으로 합성하는 방법이 필수적으로 요구되고 있다.

<6> 현재까지 알려진 이중벽 탄소나노튜브를 합성하기 위한 방법으로는 전기방전법 또는 기상합성법이 있다. 이중벽 탄소나노튜브를 합성할 때, 전기방전법으로 탄소나노튜브를 합성하면 탄소나노튜브이외에도 비정질 탄소물질이 동시에 생성되는 단점이 있다 (J. L. Hutchison et al., Carbon 39, 761 (2001)). 따라서 고순도의 탄소나노튜브를 얻기 위해서는 반드시 열적, 화학적 정제과정이 필요하게 된다. 또한 상기의 방법으로는 탄소나노튜브를 저가격에 대량으로 합성하는 것이 매우 어렵다. 근래에 고순도 탄소나노튜브를 값싸게 대량으로 합성하기 위한 방안으로써, 기상합성법이 크게 부각되고 있으며 여러 연구그룹에서 이중벽 탄소나노튜브 합성결과를 발표한 바 있다 (L. Ci et al., Chem. Phys. Lett. 359, 63 (2002) 및 W. Ren et al., Chem. Phys. Lett. 359, 196 (2002) 및 W. Z. Li et al., Chem. Phys. Lett. 368, 299 (2003)). 그러나 대부분의 경우, 이중벽 탄소나노튜브의 수율이 매우 낮고, 또한 이중벽 탄소나노튜브이외에도 단일벽 탄소나노튜브 및 비정질 탄소파티클이 다량으로 동시에 생성되기 때문에 고순도의 이중벽 탄소나노튜브를 대량으로 합성하기 위해서는 새로운 탄소소오스가스 또는 합성법이 요구되고 있는 실정이다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

- <7> 본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는 직경이 수 nm 이하인 이중벽 탄소나노튜브를 고순도로 대량합성하는 방법을 제공하는 데 있다.

【발명의 구성 및 작용】

- <8> 상기 기술적 과제를 달성하기 위한 본 발명에 따른 탄소나노튜브의 합성방법에 따르면, 이중벽 탄소나노튜브 합성에 필수적인 수 나노미터 크기의 촉매금속 입자를 형성시킨 후, 이러한 촉매금속 입자를 모체(support material)인 MgO 분말입자(또는 Al_2O_3 또는 Zeolite 등)에 담지시키고 나서, 촉매금속 입자가 담지된 MgO 분말입자를 진공오븐에서 소결시킨다. 소결된 촉매금속 입자가 담지된 MgO 분말 입자를 반응기 내부에 집어넣은 후, 반응기의 온도를 합성에 요구되는 일정한 온도로 유지한 후, 반응기 내부로 탄소 소오스인 알코올을 아르곤가스와 함께 공급함으로써, 고순도의 이중벽 탄소나노튜브를 합성한다.
- <9> 본 발명에 대한 좀 더 상세한 과정으로는 Fe-Mo 혼합용액을 형성시키기 위하여, $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (99%)와 Mo 용액(9.8 mg/ml of Mo in H_2O)의 혼합용액을 초순수물(D. I. water)에 1시간 동안 희석시킨다. 그리고나서, Fe-Mo 촉매금속입자를 MgO 분말에 담지시키기 위하여 Fe-Mo 혼합용액을 MgO 분말 와 초순수물의 혼합액에 섞은 후, 1시간동안 초음파장치에서 혼합시킨다. 이 경우, Fe:Mo:MgO의 molar ratio는 1:0.1:10으로 한다. 초음파장치에서 혼합용액을 꺼낸 후 대기중에서 수분을 제거한 후, 진공오븐을 이용하여 150 °C에서 15시간 동안 소결시킨다. 소결된 촉매금속입자가 담지된 분말덩어리를 미세한 입자크기로 만들기 위해서 Mortar에서 갈아낸다. 상기의 방법으로 만든 촉매금속입자가 담지된 미세한 MgO 분말을 석영 또는 그래파이트 보트에 담은 후, 반응기의 내부에 상기 보트를 장착시킨다. 반응기 내부로 아르곤가스를 1000 sccm 공급하면서 온도를 800 °C 범위로 유지시키고, 이어서 아르곤가스를 알코올이 들어있는

기화기로 2000 sccm 공급하여 반응기내부로 알코올을 10분간 공급하여 이중벽 탄소나노튜브를 합성한다. 합성이 끝난 후, 반응기 내부로 아르곤가스를 500sccm 공급하면서 반응기의 온도를 서서히 내린다. 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 탄소나노튜브의 합성장치의 개략도이다.

10> 상기 나노미터 크기의 촉매금속 입자를 형성하는 단계는 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (99%)와 Mo 용액(9.8 mg/ml of Mo in H_2O)의 혼합용액을 초순수물(D. I. water)에 1시간동안 희석시켜 Fe-Mo 혼합용액을 만든다. 이때 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (99%)와 Mo 용액(9.8 mg/ml of Mo in H_2O)의 혼합비는 여러 가지로 조절할 수 있으며, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (99%) 대신에 Fe, Ni, Co가 개별적으로 또는 복합적으로 함유된 다른 유기용매를 사용할 수 있다. 또한 Mo 용액대신에 고체상태의 Mo를 직접 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (99%)와 혼합하여 사용할 수 있다.

11> 상기 Fe-Mo 촉매금속입자를 MgO 분말에 담지시키는 단계는 Fe-Mo 혼합용액을 MgO와 초순수물의 혼합액에 섞은 후, 1시간 이상 초음파장치에서 혼합시키는 것이 바람직하다. 킨다. 이 경우, Fe:Mo:MgO 의 molar ratio는 1:0.1:10를 기준으로 하여 여러 가지의 조성으로 조절하는 것이 바람직하다. 한편 촉매금속입자가 다른 원소일 경우 각각의 조건에 최적인 molar ratio를 채택하는 것이 요망된다 (예; Fe:Mo:MgO = 1:0.2:10, Ni:Mo:MgO = 1:0.1:10, Co:Mo:MgO = 1:0.1:13, Fe:Ni:Mo:MgO = 1:0.3:0.1:10, Fe:Co:Mo:MgO = 1:0.3:0.2:10). 또한 상기 촉매금속 입자를 담지시키는 모체로는 MgO 분말 이외에도 Al_2O_3 분말 또는 Zeolite 분말이 사용될 수 있다.

12> 상기 Fe-Mo 촉매금속 입자를 소결시키는 단계는 상기 촉매금속 입자가 들어있는 혼합용액을 초음파장치에서 꺼내어 수분을 제거한 후, 진공오븐을 이용하여 150 °C에서 15시간동안 소결시킨다. 이때 소결온도와 시간을 촉매금속의 종류 및 농도에 따라서 조절될 수 있다. 소결

된 촉매금속입자가 담지된 MgO 분말덩어리를 미세한 입자크기로 만들기 위해서 Mortar에서 1시간 이상 연마하여 미세한 분말 입자를 형성시킨다. 상기의 방법으로 소결시킨 Fe-Mo 촉매금속 입자위에 이중벽 탄소나노튜브를 합성시키는 단계는 먼저 Fe-Mo 촉매금속 입자가 담지된 미세한 MgO 분말 입자를 석영 또는 그래파이트 보트에 담은 후, 반응기의 내부에 상기 보트를 장착시킨다. 이어서 반응기 내부로 아르곤가스를 1000 sccm 공급하면서 온도를 800 - 1100 °C 범위로 유지시킨 후, 곧이어 분위기가스로 사용한 아르곤가스를 중단하고, 아르곤가스를 알코올이 들어있는 기화기에 2000 sccm 흘려주어 반응기 내부로 알코올을 약 10분 동안 공급하여 이중벽 탄소나노튜브를 합성한다. 반응에 필요한 탄소 소오스가스로는 알코올 이외에도 벤젠 등이 사용될 수 있다. 합성시 수소가스의 유량은 장치의 크기에 따라서 조절할 수 있으며, 합성은 반응기를 대기압 상태로 유지하면서 진행하는 것이 바람직하다. 합성이 끝난 후, 반응기 내부로 아르곤가스를 500sccm 정도로 공급하면서 반응기의 온도를 서서히 내리는 것이 바람직하다. 도 2는 본 발명의 실시예에 따른 이중벽 탄소나노튜브의 SEM image이고, 도 3은 본 발명의 실시예에 따른 이중벽 탄소나노튜브의 TEM image이다. 도 2와 도 3으로부터 본 발명의 실시예를 따르면 고순도의 이중벽 탄소나노튜브가 대량으로 합성될 수 있는 것을 알 수 있다.

【발명의 효과】

- 13> 본 발명에 따라 탄소나노튜브를 합성하면, 촉매금속 입자들이 MgO 표면의 나노기공에 담지되어 고착되기 때문에 합성시 요구되는 고온에서도 촉매금속 입자들의 이동이 억제되어 매우 균일한 직경을 갖는 이중벽 탄소나노튜브가 합성이 가능하게 된다. 또한 탄소나노튜브 합성시 아르곤가스의 유량을 적절하게 조절하여 촉매금속 입자상에서 탄소소오스의 공급을 제어함으로써, 촉매금속 입자의 표면에 과

잉의 탄소원자 공급되는 것을 억제할 수 있고, 또한 표면에 흡착되는 비정질 탄소물질을 제거하는 효과를 얻을 수 있으며, 아울러 성장되는 탄소나노튜브의 외벽에 비정질 탄소덩어리나 탄소 입자들이 부착되는 것을 억제시킬 수 있다. 따라서 본 방법을 이용하면 복잡한 장치나 후속 정제과정을 사용하지 않고서 간단한 합성방법으로 고순도의 이중벽 탄소나노튜브를 대량으로 합성하는 것이 가능하다.

【특허청구범위】**【청구항 1】**

수 나노미터 크기의 촉매금속 입자를 형성시키는 단계 및 상기 촉매금속 입자를 분말상의 MgO 입자에 담지시키는 단계 및 상기 촉매금속 입자가 담지된 MgO 분말을 진공분위기에서 진공오븐에서 소결시키는 단계 및 상기 촉매금속 입자가 담지된 분말상의 모체를 반응기 내부에 집어넣은 후, 상기 촉매금속 입자위에 아르곤가스와 탄소 소오스를 함께 공급함으로써, 고순도의 이중벽 탄소나노튜브를 형성하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 이중벽 탄소나노튜브의 합성 방법.

【청구항 2】

제1항에 있어서, 상기 촉매금속 입자는 Fe-Mo, Co-Mo, Ni-Mo, 또는 이들의 합금으로 형성되는 것을 특징으로 하는 이중벽 탄소나노튜브의 합성 방법.

【청구항 3】

제1항에 있어서, 상기 촉매금속 입자를 담지하는 모체는 MgO 이외에도 Al_2O_3 또는 Zeolite 또는 실리카 등으로 구성되는 것을 특징으로 하는 이중벽 탄소나노튜브의 합성 방법.

【청구항 4】

제1항에 있어서, 상기 촉매금속 입자가 담지된 모체를 확산로에서 소결시키는 단계는 상기 촉매금속 입자를 진공오븐을 이용하여 150 °C에서 15시간 동안 소결시키는 단계와 소결된 촉매금속입자가 담지된 분말상의 모체를 미세한 입자크기로 만들기 위해서 Mortar에서 1시간 이상 연마하여 미세한 분말 입자를 형성시키는 단계를 구비하는 것을 특징으로 하는 이중벽 탄소나노튜브의 합성 방법.

【청구항 5】

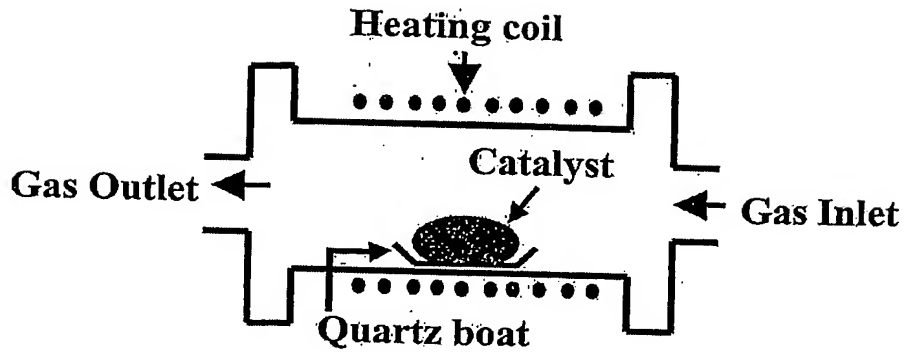
제1항에 있어서, 상기 촉매금속 입자가 담지된 분말상의 모체를 반응기 내부에 집어넣은 후, 반응기 내부로 아르곤가스를 1000 sccm 공급하면서 온도를 800 - 1100 ℃ 범위로 유지시키고, 이어서 아르곤 가스 2000 sccm을 알코올 기화기로 통과시켜 반응기내부로 아르곤가스와 알코올을 동시에 공급시키는 단계로 진행되는 것을 특징으로 하는 이중벽 탄소나노튜브의 합성 방법.

【청구항 6】

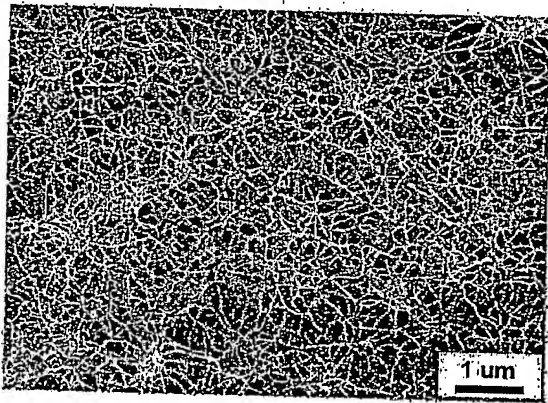
제1항에 있어서, 탄소 소오스가스는 알코올이외에도 벤젠 또는 일산화탄소 등으로 구성되는 것을 특징으로 하는 이중벽 탄소나노튜브의 합성 방법.

【도면】

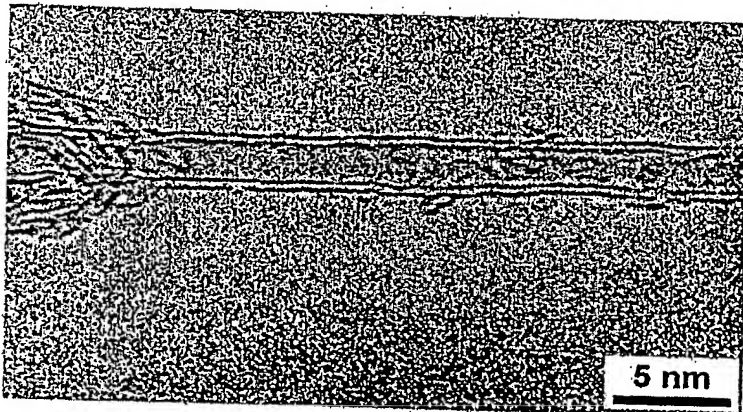
【도 1】



【도 2】



【도 3】



This Page is inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLORED OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images
problems checked, please do not report the
problems to the IFW Image Problem Mailbox**